

nerac.com
PEOPLE POWERED SEARCHING

[my account](#)
[learning center](#)
[patent cart](#)
[document ca](#)
[home](#)
[searching](#)
[patents](#)
[documents](#)
[toc journal watch](#)

Format Examples

US Patent

US6024053 or 6024053

US Design Patent

D0318249

US Plant Patents

PP8901

US Reissue

RE35312

US SIR

H1523

US Patent Applications

20020012233

World Patents

WO04001234 or WO2004012345

European

EP1067252

Great Britain

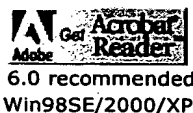
GB2018332

German

DE29980239

Nerac Document Number (NDN)

certain NDN numbers can be used for patents

[view examples](#)


Patent Ordering

[help](#)

Enter Patent Type and Number:

optional reference note

GO

☐ Add patent to cart automatically. If you uncheck this box then you must *click on* Publication number and view abstract to Add to Cart.

3 Patent(s) in Cart

Patent Abstract

Already in cart

GER 1994-05-19 04238214 **NEW AMINO-POLY:OL CPDS USEFUL FOR POLYMER PRODN - PREPD BY REACTING EPOXY CPDS WITH AMINO SUGAR(S)**

INVENTOR- BEHLER ANSGAR DR DE

APPLICANT- HENKEL KGAA DE

PATENT NUMBER- 04238214/DE-A1

PATENT APPLICATION NUMBER- 04238214

DATE FILED- 1992-11-12

DOCUMENT TYPE- A1, DOCUMENT LAID OPEN (FIRST PUBLICATION)

PUBLICATION DATE- 1994-05-19

INTERNATIONAL PATENT CLASS- C07C21510; C08G01838; C07C21510; C08G01838F

PATENT APPLICATION PRIORITY- 4238214, A

PRIORITY COUNTRY CODE- DE, Germany, Ged. Rep. of

PRIORITY DATE- 1992-11-12

FILING LANGUAGE- German

LANGUAGE- German NDN- 203-0314-6840-8

New aminopolyols (I) are obtainable by ring-opening reaction of epoxy cpds. (II) with amino sugars of formula Z-NH-R1 (III). In (III) Z is a glycoside or oligoglycoside residue comprising 1-10 glycoside units; and R1 is H or 1-18C alkyl or hydroxyalkyl. Also claimed is a process for preparing (I) by ring-opening reaction of (II) with (III).

EXEMPLARY CLAIMS- 1. Aminopolyole, thus available that one epoxy connections with Aminoazuckern of the formula (0, 2. NH-g 1 (I) in Z for glykosid-or Oligoglykosidrest with 1 to 10 Glykoseeinheiten and g 1 for hydrogen, alkyl-or

hydroxyalkyl remainder with 1 to X DE 42 38 214 AI carbon atoms stands, to a ring opening subjects. 2. Procedure for the production of Aminopolyolen, with which one epoxy connections with Aminozukern of the formula (I), 3. NH-g 1 (I) in Z for glykosid- or Oligoglykosidrest with 1 to 10 Glykoseeinheiten and g 1 for water-10 material, alkyl- or hydroxyalkyl remainder with 1 to 18 carbon atoms stands, to a ring opening subjects. 3. Procedure according to requirement 2, by it characterized that one Epoxide of olefinen of the For-mel (II) uses 15, $R_2-CH=CH-R_3$ (II) in the R_2 for a linear or branched AI-20 kylrest with 1 to 22 carbon atoms and R_3 for hydrogen or R_2 stands. 4. Procedure according to requirement 2, by it characterized that one uses Epoxide of unsaturated fatty acid low alkylstar of the formula (III), R_4CO-OR_5 (III) in the R_4CO for an unsaturated acyl radical by 16 to 22 carbon atoms and R_5 for linear 30 or a branched alkyl residue by 1 to 4 carbon atoms stands. 5. Procedures according to requirement 2, by it characterized that one uses Epoxide of unsaturated Fettsaeureglycerinestern of the formula (IV), $CH_{20}-COR_6$ | $CH-O-COR_7$ (IV) | $CH_{20}-COR_8$ in the R_6CO , R_7CO and R_8CO independently for unsaturated acyl radicals by 16 to 24 carbon atoms stand. 6. Procedure according to requirement 2, by the fact characterized that one as Aminozucker Glucamin or N-Methylglucamin begins. 7. Procedure according to requirement 2, by the fact characterized that one the Epoxide and the Aminozuk-55 more ker in the molecular relationship of 1: 0,5 to 1: 1,5 related to the epoxy content uses. 8. Procedure according to requirement 2, by the fact characterized that one accomplishes the ring opening at temperatures from 80 to 150°C. EO 9. Use from Aminopolyolen to requirement 1 for the

NO-DESCRIPTORS



Nerac, Inc. One Technology Drive . Tolland, CT
Phone (860) 872-7000 Fax (860) 875-1749

©1995-2003 All Rights Reserved . [Privacy Statement](#) . [Report a Problem](#)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 38 214 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C07C 215/10
C 08 G 18/38
// (C08G 18/38,
101:00)

②1 Aktenzeichen: P 42 38 214.9
②2 Anmeldetag: 12. 11. 92
④3 Offenlegungstag: 19. 5. 94

DE 4238214 A1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Behler, Ansgar, Dr., 4250 Bottrop, DE; Biermann,
Manfred, Dr., 4330 Mülheim, DE; Daute, Peter, Dr.,
4300 Essen, DE; Fabry, Bernd, Dr., 4052
Korschenbroich, DE; Hensen, Hermann, Dr., 5657
Haan, DE; Hill, Karlheinz, Dr., 4006 Erkrath, DE;
Wegener, Ingo, 4000 Düsseldorf, DE; Weuthen,
Manfred, Dr., 5650 Solingen, DE

⑤4 Aminopolyole

⑤7 Neuartige Aminopolyole lassen sich herstellen, indem man Epoxidverbindungen mit Aminozuckern der Formel (I),
 $Z-NH-R^1$
in der Z für einen Glykosid- oder Oligoglykosidrest mit 1 bis 10 Glykoseeinheiten und R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, einer Ringöffnung unterwirft. Die Produkte eignen sich zur Herstellung von Polymeren, insbesondere Polyurethan-Schäumen.

DE 4238214 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 94 408 020/178

7/48

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neuartige Aminopolyole, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem man Epoxidverbindungen mit Aminoalkoholen einer Ringöffnung unterwirft sowie die Verwendung dieser Produkte zur Herstellung von Polymeren.

Stand der Technik

Polyole, also Verbindungen, die mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisen, stellen wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von Polymeren, beispielsweise Polyurethanschäumen oder Gießharzen dar.

Zu ihrer Synthese kann man beispielsweise von Olefinen, ungesättigten Triglyceriden oder Fettsäureniedrigalkylestern ausgehen, die zunächst epoxidiert und dann einer Ringöffnung mit geeigneten Nucleophilen unterworfen werden. Eine Übersicht hierzu findet sich beispielsweise in Fat. Sci. Technol. 89, 147 (1987). Polyole dieser Art lassen sich problemlos mit Isocyanaten zu Polyurethanen kondensieren, die beispielsweise als Bauschäume Anwendung finden.

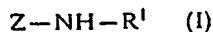
Für spezielle Polyurethan-Anwendungen kann es von Vorteil sein, aminische Polyolkomponenten einzusetzen. Zur Bereitstellung solcher Stoffe geht man üblicherweise wiederum von Epoxiden aus und setzt als Nucleophile zur Öffnung der Oxiranringe Ammoniak oder primäre bzw. sekundäre Amine ein.

Zur Herstellung hochvernetzter Polyurethanschäume besteht weiterhin ein Bedürfnis nach Polyolkomponenten mit einer möglichst großen Anzahl von Hydroxylgruppen. Für diesen Zweck werden zur Ringöffnung der Epoxide Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Sorbit oder Trimethylolpropan eingesetzt.

Die Aufgabe der Erfindung bestand nun darin, neue Stoffe für die Herstellung von Polymeren bereitzustellen, mit deren Hilfe gleichzeitig sowohl das Bedürfnis nach aminischen Polyhydroxyverbindungen, als auch nach Polyolen mit einer Vielzahl von Hydroxylgruppen befriedigt werden kann.

Beschreibung der Erfindung

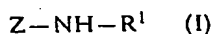
Gegenstand der Erfindung sind Aminopolyole, die man dadurch erhält, daß man Epoxidverbindungen mit Aminoalkoholen der Formel (I),



in der Z für einen reduzierten Glykosid- oder Oligoglykosidrest mit 1 bis 10 Glykoseeinheiten und R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, einer Ringöffnung unterwirft.

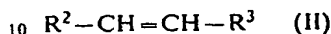
Überraschenderweise wurde gefunden, daß bloßes Erhitzen ausreicht, um Aminoalkohol und Epoxide rasch und vollständig zu Aminopolyolen umzusetzen, die sich ihrerseits problemlos mit Isocyanaten zu Aminopolyurethanen kondensieren lassen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminopolyolen, bei dem man Epoxidverbindungen mit Aminoalkoholen der Formel (I),



in der Z für einen reduzierten Glykosid- oder Oligoglykosidrest mit 1 bis 10 Glykoseeinheiten und R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, einer Ringöffnung unterwirft.

Als Epoxidverbindungen kommen beispielsweise Anlagerungsprodukte von Sauerstoff an terminale (α -) oder innenständige (β -) Olefine in Betracht, die der Formel (II) folgen,



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^3 für Wasserstoff oder R^2 steht.

Typische Beispiele sind Epoxide von 1-Octen, 2-Octen, 1-Decen, 2-Decen, 3-Decen, 4-Decen, 1-Dodecen, 2-Dodecen, 3-Dodecen, 4-Dodecen, 5-Dodecen, 6-Dodecen, 1-Tetradecen, 2-Tetradecen, 3-Tetradecen, 4-Tetradecen, 5-Tetradecen, 6-Tetradecen, 7-Tetradecen, 1-Octaden, 2-Octaden, 3-Octaden, 4-Octaden, 5-Octaden, 6-Octaden, 7-Octaden und 8-Octaden sowie deren technischen Mischungen. Vorzugsweise werden α - bzw. β -Olefine eingesetzt, die in Summe 8 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen.

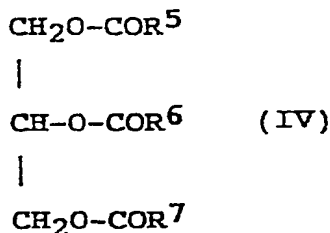
Als weitere Einsatzstoffe kommen Epoxide einfach oder mehrfach ungesättigter Fettsäureniedrigalkylester der Formel (III) in Betracht,



in der R^4CO für einen ungesättigten Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^5 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

Typische Beispiele sind epoxidierte Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester von Palmoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Gadoleinsäure und Erucasäure sowie deren technischen Mischungen. Die eingesetzten Epoxide können vollständig epoxidiert vorliegen, sie können jedoch auch noch Doppelbindungen enthalten; vorzugsweise liegt der Epoxidierungsgrad — bezogen auf die zur Verfügung stehenden Doppelbindungen — bei 50 bis 100 und insbesondere 70 bis 95%. Da zur Herstellung der epoxidierten Fettsäureester üblicherweise technische Schnitte ungesättigter Fettsäureniedrigalkylester herangezogen werden, die noch gesättigte Anteile enthalten, können die Einsatzepoxide folglich ebenfalls geringe Anteile gesättigter Fettsäureniedrigalkylester aufweisen. Das bevorzugte Einsatzmaterial ist Ölsäuremethylesterepoxid mit einem Epoxidsauerstoffgehalt von 4,5 bis 5,1 Gew.-%.

Als weitere Einsatzstoffe kommen schließlich Epoxide ungesättigter Fettsäureglycerinester der Formel (IV) in Betracht,



in der R^5CO , R^6CO und R^7CO unabhängig voneinander

für ungesättigte Acylreste mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen stehen.

Typische Beispiele sind Epoxide von ungesättigten Triglyceriden pflanzlicher oder tierischer Herkunft, wie etwa Sojaöl, Rüböl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Rindertalg oder Fischöl. Auch diese Einsatzstoffe können gesättigte Anteile enthalten; üblicherweise werden jedoch Epoxide solcher Fettsäureglycerinester eingesetzt, die eine Iodzahl im Bereich von 50 bis 150, vorzugsweise 85 bis 115 aufweisen. Wie schon zuvor geschildert, kommen als Einsatzstoffe sowohl vollständig, wie auch partiell epoxidierte Ester in Betracht. Bevorzugter Einsatzstoff ist epoxidiertes Sojaöl mit einem Epoxidsauerstoffgehalt von 4,5 bis 6,5 Gew.-%.

Als Nucleophile für die Ringöffnung der genannten Einsatzepoxide dienen Aminosucker. Hierbei handelt es sich um bekannte Stoffe, die man mit Hilfe einschlägiger Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten kann. Ein Verfahren zu ihrer Herstellung besteht beispielsweise darin, Mono-, Di- oder Oligosaccharide in Gegenwart von Ammoniak oder einem primären Amin bzw. Alkanolamin einer reduktiven Aminierung zu unterwerfen. Die Zuckerkomponente kann sich beispielsweise von Mannose, Lactose oder insbesondere Glucose, die Aminkomponente von einem Alkylamin mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einem Alkanolamin mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ableiten. Die bevorzugten Aminosucker sind Glucamin, N-Methylglucamin, N-Ethylglucamin und N-Hydroxyethylglucamin.

Üblicherweise können die Epoxide und die Aminosucker im molaren Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5, vorzugsweise 1 : 0,9 bis 1 : 1,1 — bezogen auf den Epoxidgehalt — eingesetzt werden.

Im Hinblick auf eine möglichst kurze Reaktionszeit empfiehlt es sich, die Ringöffnungsreaktion bei Temperaturen von 80 bis 150, vorzugsweise 110 bis 130°C durchzuführen. Die Ringöffnung kann in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Im Rahmen einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden jedoch organische Lösungsmittel und dabei insbesondere kurzkettige Alkohole, wie beispielsweise Isopropylalkohol eingesetzt.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Aminopolyole eignen sich als Rohstoffe zur Herstellung von Polymeren. Sie können beispielsweise in Alkydharze sowohl über die Hydroxylfunktionen als auch über noch im Molekül befindliche Epoxidgruppen einkondensiert werden und stellen aminische, multifunktionelle Polykondensationsbausteine dar, wie sie insbesondere für die Entwicklung von Polyurethanschäumen von Wichtigkeit sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Aminopolyole zur Herstellung von Polymeren, in denen sie zu 1 bis 90, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-% — bezogen auf die Polymeren — enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

Beispiel 1

Ringöffnung von 1-Hexadecenepoxid mit Glucamin.

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurde eine Mischung von 88 g (0,33 mol) 1-Hexadecenepoxid (Epoxidsauerstoffgehalt : 6,02 Gew.-%) und 181 g (1 mol) Glucamin vorgelegt und auf 130°C erhitzt. Innerhalb von 30 min wurden weitere 175 g (0,66 mol) 1-Hexadecenepoxid zugetropft, wobei die Temperatur auf 135 bis 140°C anstieg. Nach Beendigung der Epoxidzugabe wurde der Reaktionsansatz weitere 30 min bei 130°C gerührt. Das Aminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelber Feststoff erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

Beispiel 2

Ringöffnung von 1-Dodecenepoxid mit N-Methylglucamin. Beispiel 1 wurde unter Einsatz von insgesamt 198 g (1 mol) 1-Dodecenepoxid (Epoxidsauerstoffgehalt : 8,1 Gew.-%) und 195 g (1 mol) N-Methylglucamin wiederholt. Das Aminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelber kristalliner Feststoff erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

Beispiel 3

Ringöffnung von 8-Hexadecenepoxid mit N-Ethylglucamin. Beispiel 1 wurde unter Einsatz von insgesamt 240 g (1 mol) 8-Hexadecenepoxid und 209 g (1 mol) N-Ethylglucamin wiederholt. Das Aminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelb gefärbtes Öl erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

Beispiel 4

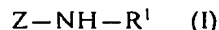
Ringöffnung von Ölsäureiethylesterepoxid mit N-Methylglucamin. Beispiel 1 wurde unter Einsatz von insgesamt 312 g (1 mol) Ölsäuremethylesterepoxid (Edenor® MeTiO₅-Epoxid, Epoxidsauerstoffgehalt 5,1 Gew.-%, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) und 195 g (1 mol) N-Methylglucamin wiederholt. Das Aminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelb gefärbtes Öl erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

Beispiel 5

Ringöffnung von Sojaölepoxid mit N-Methylglucamin. Beispiel 1 wurde unter Einsatz von insgesamt 929 g (1 mol) Sojaölepoxid (Edenor® D81, Epoxidsauerstoffgehalt 6,5 Gew.-%, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) und 195 g (1 mol) N-Methylglucamin wiederholt. Das Aminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelb gefärbtes Öl erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

Patentansprüche

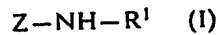
1. Aminopolyole, dadurch erhältlich, daß man Epoxidverbindungen mit Aminosuckern der Formel (I),



in der Z für einen Glykosid- oder Oligoglykosidrest mit 1 bis 10 Glykoseinheiten und R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis

18 Kohlenstoffatomen steht, einer Ringöffnung unterwirft.

2. Verfahren zur Herstellung von Aminopolyolen, bei dem man Epoxidverbindungen mit Aminozukern der Formel (I),



in der Z für einen Glykosid- oder Oligoglykosidrest mit 1 bis 10 Glykoseeinheiten und R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, einer Ringöffnung unterwirft.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide von Olefinen der Formel (II) einsetzt,



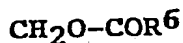
in der R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^3 für Wasserstoff oder R^2 steht.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide von ungesättigten Fettsäureniedrigalkylestern der Formel (III) einsetzt,



in der R^4CO für einen ungesättigten Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^5 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

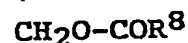
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide von ungesättigten Fettsäureglycerinestern der Formel (IV) einsetzt,



|



|



in der R^6CO , R^7CO und R^8CO unabhängig voneinander für ungesättigte Acylreste mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen stehen.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aminozucker Glucamin oder N-Methylglucamin einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Epoxide und die Aminozucker im molaren Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5 — bezogen auf den Epoxidgehalt — einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ringöffnung bei Temperaturen von 80 bis 150°C durchführt.

9. Verwendung von Aminopolyolen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Polymeren.